

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОРТОТАНТАЛАТА НЕОДИМА

© 2019 г. В. Н. Гуськов¹, *, Е. Г. Сазонов², А. В. Хорошилов¹,
М. А. Рюмин¹, А. В. Гуськов¹, К. С. Гавричев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²ООО Технологические системы защитных покрытий,
Симферопольское ш., 19, Москва, Щербинка, 142172 Россия

*e-mail: guskov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.01.2019 г.

После доработки 26.02.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Методами высокотемпературной дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены термические зависимости параметров кристаллической решетки (293–1173 К) и изобарной теплоемкости моноклинного ортотанталата неодима $M\text{-NdTaO}_4$ (300–1300 К).

Ключевые слова: теплоемкость, термическое расширение, ортотанталат неодима

DOI: 10.1134/S0002337X19090045

ВВЕДЕНИЕ

Ортотанталат неодима NdTaO_4 известен высокими температурой плавления $\sim 1825^\circ\text{C}$ и плотностью $\sim 8.30 \text{ г/см}^3$ [1]. Как и другие ортотанталаты редкоземельных элементов, это соединение имеет высокую химическую и электрохимическую стабильность, интересные люминесцентные, фотокаталитические и диэлектрические свойства, ионную проводимость и радиационную устойчивость [2–6]. Ортотанталат неодима осаждали золь–гель–методом в виде пленок на Al_2O_3 как материал, перспективный для изготовления сенсоров, высокотемпературных электролитов и солнечных элементов [7]. Стехиометрический монокристалл NdTaO_4 выращивали по Чохральскому для применения в качестве лазерного материала [8]. Ортотанталат неодима рассматривают и как материал, перспективный для термобарьерных покрытий [9]. Как показано в [10], фазовый состав и кристаллическая структура образцов, получаемых при керамическом синтезе ортотанталата неодима, зависят от температуры отжига: однофазный хорошо закристаллизованный моноклинный M -ортотанталат неодима может быть получен только при температурах выше 1200°C . Поскольку получение и, в ряде случаев, применение материалов на основе ортотанталата неодима связаны с высокотемпературными обработками, исследование термического поведения ортотанталата неодима, включая определение высокотемпературной теплоемкости

и термического расширения, представляется актуальным и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ортотанталат неодима получали методом обратного осаждения, который позволяет не только снизить температуру взаимодействия компонентов, но и получать наиболее чистые препараты [11, 12]. Особенности метода подробно описаны в работах [13, 14]. Дифракционные исследования фазового состава и кристаллической структуры порошка проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$.

Термический анализ и измерение теплоемкости M -ортотанталата неодима проведены с помощью установки синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter® фирмы Netzsch в атмосфере газообразного аргона высокой чистоты (99.995%).

Дифракционные исследования температурных зависимостей параметров кристаллической решетки в интервале $25\text{--}900^\circ\text{C}$ выполняли с помощью 2θ -рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-600 с высокотемпературной приставкой HA-1001 на воздухе. Обработку спектров осуществляли с помощью стандартного программного обеспечения рентгеновского дифрактометра.

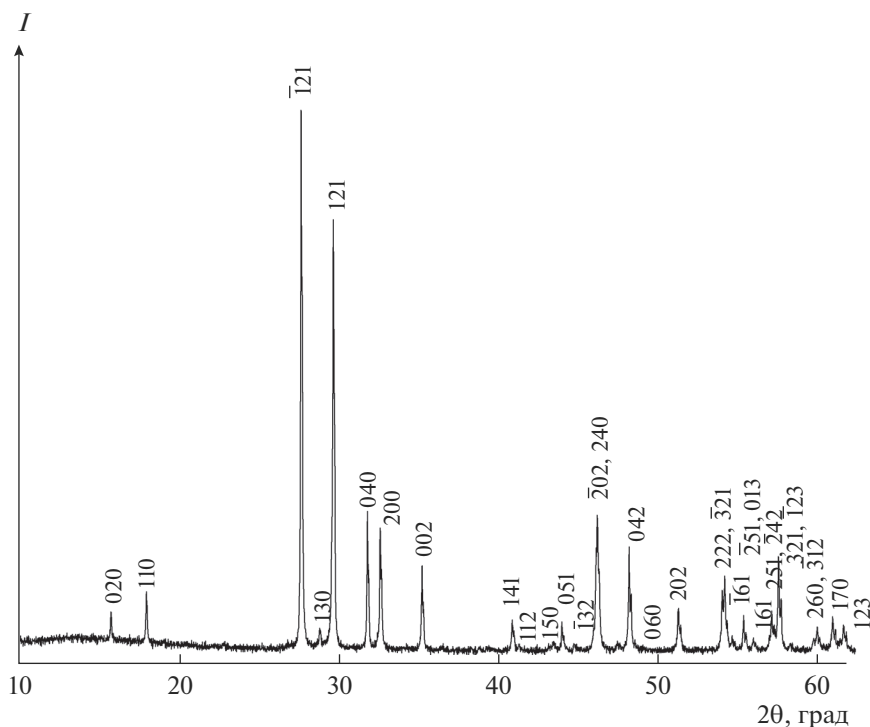


Рис. 1. Дифрактограмма образца $M\text{-NdTaO}_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза ортотанталата неодима был использован метод обратного осаждения, так как “керамическая” технология взаимодействия оксидов тантала и неодима требует высоких температур ($\sim 1600^\circ\text{C}$), длительных выдержек и не гарантирует полноту прохождения реакции синтеза [12]. Обратное осаждение позволяет существенно снизить температуру взаимодействия компонентов (на $\sim 300\text{--}500^\circ\text{C}$) и избежать загрязнения полученного двойного оксида.

Механизм образования ортотанталатов при синтезе методом обратного осаждения изучали неоднократно [11, 12]. При совместном осаждении гидроксидов из водно-спиртовых растворов происходит химическое взаимодействие компонентов, в результате которого, скорее всего, образуются гидроксотанталаты типа $\text{Nd}[\text{TaO}_{3-x/2}(\text{OH})_x]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0\text{--}6$. Высокая равномерность распределения компонентов при последующем отжиге прекурсора в интервале температур $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ приводит к образованию смеси фаз, содержащей, в том числе, более симметричную тетрагональную метастабильную кристаллическую фазу T . Получить однофазное соединение NdTaO_4 с моноклинной структурой M удается лишь в результате термической обработки при более высокой температуре, что подтвердили наши исследования термического поведения осажденного прекурсора методом дифференциальной сканирующей

калориметрии (ДСК) и дифрактометрического изучения продуктов взаимодействия на разных этапах нагрева и отжига. Отметим, что в отличие от ортотанталатов $\text{Sm}\text{--}\text{Lu NdTaO}_4$ не имеет низкотемпературной моноклинной модификации M , так же как и ортониобаты РЗЭ [12]. Нагревание M -ортотанталатов до $t > 1300^\circ\text{C}$ приводит к образованию высокотемпературной тетрагональной модификации T в ряду лантаноидов $\text{Nd}\text{--}\text{Tm}$. Наблюдаемый фазовый переход $M \leftrightarrow T$ обратим, его температура составляет для ортотанталата неодима $\sim 1330 \pm 15^\circ\text{C}$ [15]. Это фазовое превращение фергюсонит \leftrightarrow шеелит следует отнести к переходам II рода, поскольку на температурной кривой ДСК нагревания ортотанталата неодима заметных термических эффектов в окрестностях указанной температуры не зафиксировано.

Ортотанталат неодима был получен окончательно отжигом при 1500°C в течение 4 ч с последующим охлаждением в режиме остывающей печи. Высокая температура должна была привести к кристаллизации тетрагональной фазы и превращению ее в устойчивую моноклинную модификацию при остывании. Дифрактограмма полученного образца (рис.1) демонстрирует образование моноклинного ортотанталата M и отсутствие следов посторонних фаз и примесей.

На рис. 2 показана морфология синтезированного $M\text{-NdTaO}_4$. Основная масса образца состоит

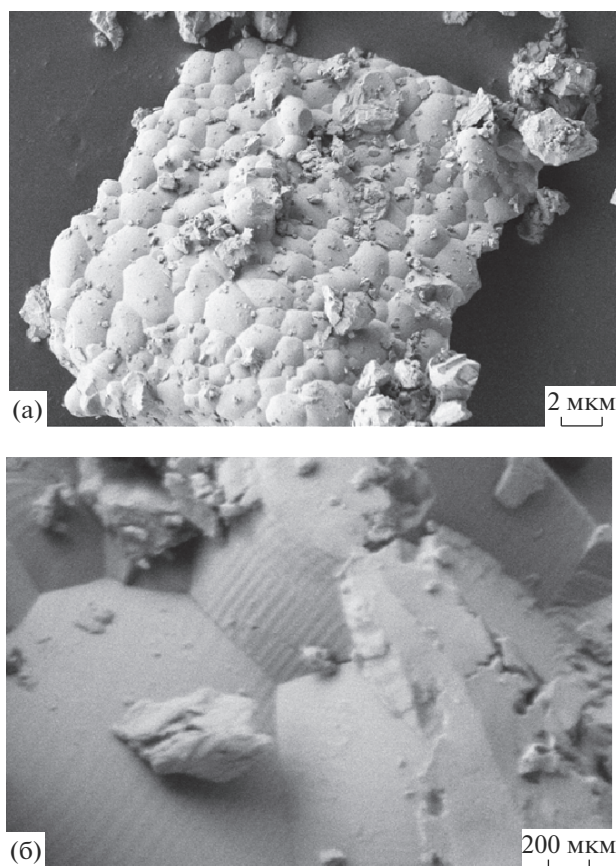


Рис. 2. Морфология образца $M\text{-NdTaO}_4$.

из кристаллических структур с линейными размерами ~ 2 мкм и не является наноразмерной. Наличие мелких фрагментов, по-видимому, свидетельствует о механических напряжениях, возникающих при быстром охлаждении, хотя это явление не характерно для фазовых превращений II рода. Это обстоятельство необходимо учитывать в случае кристаллизации объемных образцов или выращивания монокристаллов, что и было сделано авторами [8], хотя избежать раскалывания кристалла не удалось.

Параметры кристаллической решетки, вычисленные из дифрактограммы (рис. 1), составили: пр. гр. $I2/a$, $a = 5.514(1) \text{ \AA}$, $b = 11.238(1) \text{ \AA}$, $c = 5.116(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.71^\circ$, $V = 315.46 \text{ \AA}^3$, что хорошо совпадает с данными, полученными для монокристаллического стехиометрического M -ортотантата неодима в работе [8], а также с приведенными в [16] значениями.

Синтезированный образец использовали для определения высокотемпературной изобарной теплоемкости (300–1300 К) методом ДСК. Полученные значения изобарной теплоемкости в зависимости от температуры приведены на рис. 3 и

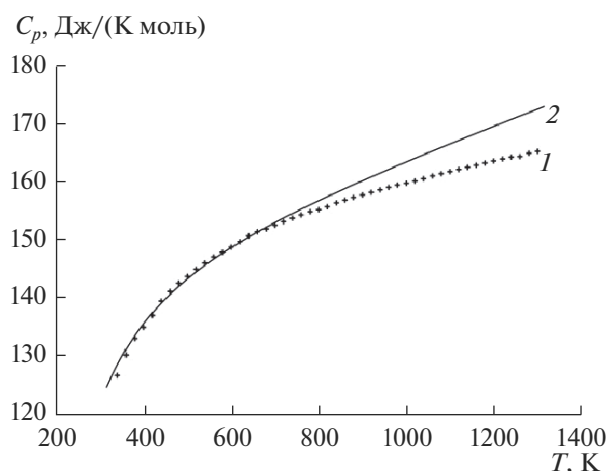


Рис. 3. Температурная зависимость изобарной теплоемкости $M\text{-NdTaO}_4$: 1 – ДСК, 2 – расчет по Нейману–Коппу.

могут быть описаны общепринятым уравнением Майера–Келли [17]

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 147.5 + 0.138276T - 2822800/T^2 \quad (300\text{--}1300 \text{ К}). \quad (1)$$

Для сравнения на рис. 3 приведен расчет изобарной теплоемкости по правилу аддитивности Неймана–Коппа [18] с использованием теплоемкостей Ta_2O_5 и Nd_2O_3 , взятых из работ [19] и [20] соответственно. Как видно из рис. 3, совпадение расчетной и экспериментальной теплоемкости наблюдается лишь в небольшом температурном интервале 300–600 К, а при более высоких температурах расчет дает несколько завышенные величины, достигающие при 1300 К 6% (следует, однако, учесть, что точность измерения теплоемко-

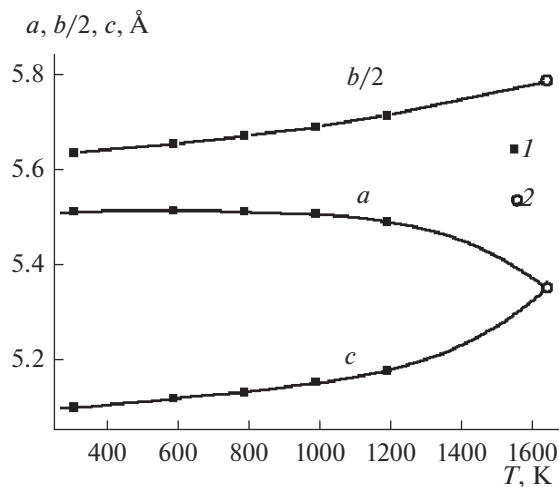


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки $M\text{-NdTaO}_4$: 1 – данные настоящей работы, 2 – [15].

Таблица 1. Температурная зависимость параметров решетки $M\text{-NdTaO}_4$

T, K	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$
298 [8]	5.515	11.239	5.118	95.71	315.68
298	5.514	11.238	5.116	95.71	315.46
573	5.514	11.308	5.119	95.19	317.87
873	5.511	11.341	5.131	94.74	319.59
973	5.506	11.377	5.153	94.34	321.87
1173	5.490	11.425	5.177	93.68	324.05
1603 [15]	5.35	11.57	5.35	90.0	331.16

сти методом ДСК в области высоких температур составляет порядка 2.5–3%). Подобное поведение расчетной зависимости $C_p(T)$ может являться следствием различия кристаллических структур исходных оксидов и ортотанталата неодима, что соответствует выводам работы [18].

Ранее при исследованиях термической зависимости параметров кристаллической решетки M -ортотанталата иттрия [21] было показано, что при достижении температуры фазового превращения $M \leftrightarrow T$ параметры a и c становятся одинаковыми, а угол β – прямым, что приводит к повышению симметрии кристаллической решетки ортотанталата иттрия. Мы провели аналогичные исследования изменения параметров a , b , c и угла β моноклинной решетки $M\text{-NdTaO}_4$ в области температур 293–1173 К. Полученные данные дополнены параметрами кристаллической решетки тетрагонального ортотанталата неодима ($a = b = 5.35 \pm 0.01 \text{ Å}$, $c = 11.57 \pm 0.01 \text{ Å}$) при температуре фазового превращения $M \leftrightarrow T \sim 1603 \text{ K}$ (1330°C) из работы [15].

Температурные зависимости параметров a , $b/2$ и c приведены на рис. 4, а также в табл. 1 (численные значения) и 2 (полиномиальные аппроксими-

зации). Как видно, с повышением температуры параметр a нелинейно уменьшается, а параметр c также нелинейно растет. Они становятся одинаковыми при температуре фазового превращения $\sim 1603 \text{ K}$. При этом параметр b медленно возрастает с повышением температуры по приблизительно квадратичному закону. Несмотря на уменьшение параметра a , общий объем элементарной ячейки, тем не менее, возрастает практически линейно. Изначально тупой угол β с ростом температуры уменьшается и в точке перехода становится прямым. Таким образом, нагревание моноклинного ортотанталата неодима приводит к повышению симметрии кристаллической решетки за счет протекания обратимого фазового перехода в тетрагональную сингонию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые измерена изобарная теплоемкость $M\text{-NdTaO}_4$ в интервале температур 300–1300 К и показано, что эмпирическое правило Неймана–Коппа расчета теплоемкости дает некоторое завышение из-за разного кристаллического строения ортотанталата неодима и исходных оксидов.

Термическое поведение параметров кристаллической решетки $M\text{-NdTaO}_4$ изучено при 293–1173 К. Установлено, что нагревание приводит к непрерывному изменению параметров моноклинной решетки, в результате чего происходит обратимое повышение симметрии до тетрагональной.

Полученные результаты по термическому поведению, а также температурная зависимость изобарной теплоемкости могут быть использованы при разработке новых материалов на основе ортотанталата неодима.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00025) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Таблица 2. Температурная зависимость параметров решетки $M\text{-NdTaO}_4$ в виде полиномов

Y	$a, \text{Å}$	$b/2, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
a_0	5.5017 ± 0.0107	5.6040 ± 0.0088	5.1019 ± 0.0222	314.5927 ± 0.6964
a_1	$(9.6374 \pm 0.6568) \times 10^{-5}$	$(9.3112 \pm 2.2562) \times 10^{-5}$	$(9.2492 \pm 1.0011) \times 10^{-5}$	$(1.980 \pm 1.178) \times 10^{-3}$
a_2	$(-2.5412 \pm 1.300) \times 10^{-7}$	$(4.0844 \pm 1.2211) \times 10^{-8}$	$(-1.8530 \pm 1.2146) \times 10^{-7}$	$(5.2086 \pm 0.9678) \times 10^{-6}$
a_3	$(2.8940 \pm 1.0280) \times 10^{-10}$	–	$(1.3972 \pm 0.42667) \times 10^{-10}$	–
a_4	$(-1.2801 \pm 0.2792) \times 10^{-14}$	–	–	–

Примечание. $Y = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Портной К.И., Тимофеева Н.И., Алибеков С.Е.* Синтез танталатов РЗЭ и исследование их физико-химических свойств // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 289–293.
2. *Forbes T.Z., Nyman M., Rodriguez M.A., Navrotsky A.* The Energetics of Lanthanum Tantalate Materials // J. Solid. State Chem. 2010. V. 183. P. 2516–2521. doi 10.1016/j.jssc.2010.08.024
3. *Nyman M., Rodriguez M.A., Alam T.D., Anderson T.M., Ambrosini A.* Aqueous Synthesis and Structural Comparison of Rare Earth Niobates and Tantalates: (La, K, □)₂Nb₂O_{7-x}(OH)₂ and Ln₂Ta₂O₇(OH)₂ (□ = vacancy; Ln = La–Sm) // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 2201–2208. <https://doi.org/10.1021/cm9001509>
4. *Siqueira K.P., Carmo A.P., Bell M.J.V., Dias A.* Optical Properties of Undoped NdTaO₄, ErTaO₄ and YbTaO₄ Ceramics // J. Luminescence. 2016. V. 179. P. 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.054>
5. *Dias A., Siqueira K.P., Moreira R.L.* Micro Far-Infrared Dielectric Response of Lanthanide Orthotantalates for Applications in Microwave Circuitry // J. Alloys and Compd. 2017. V. 693. P. 1243–1249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.077>
6. *Fujita A., Matsushita H., Katsui A.* Preparation and characterization of LnTaO₄ (Ln = La, Nd, Sm, Dy, Er and Tm) // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 534–536. P. 1069–1072. doi 10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.1069
7. *Brunckova E., Kolev H., Kanuchova M.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Neodymium Niobate and Tantalite Precursor and Thin Films // Surf. Interface Anal. 2018. P. 1–10. <https://doi.org/10.1002/sia.6583>
8. *Ning K., Zhang Q., Zhang D., Fan J., Sin D., Wang X., Hang Y.* Crystal Growth, Characterization of NdTaO₄: A New Promising Stoichiometric Neodymium Laser Material // J. Cryst. Growth. 2014. V. 388. P. 83–86. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.10.03>
9. *Wang J., Chong X.Y., Zhou R., Feng J.* Microstructure and Thermal Properties of ReTaO₄ (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as Promising Thermal Barrier Coating Materials // Scr. Mater. 2017. V. 126. P. 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.019>
10. *Siqueira K.P., Dias A.* Effect of the Processing Parameters on the Crystalline Structure of Lanthanide Orthotantalates // Mater. Res. 2014. V. 17(Suppl. 1). P. 167–173. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000189>
11. *Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А.* Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986. 168 с.
12. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука. 1985. 261 с.
13. *Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др.* Термодинамические свойства ортотанталата иттрия // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. С. 1223–1227. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16110142>
14. *Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др.* Термодинамические свойства GdTaO₄ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С. 737. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17070120>
15. *Stubičan V.S.* High-Temperature Transition in Rare-Earth Niobates and Tantalates // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 55–58.
16. JCPDS-ICCD PDF-2 Database #33-941
17. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
18. *Leither J., Voňka P., Sedmidubsky D., Svoboda P.* Application of the Neumann–Kopp Rule for the Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
19. *Jacob K.T., Shekhar C., Waseda Y.* An Update on the Thermodynamics of Ta₂O₅ // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 748–753. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.006>
20. *John B., Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F., Zandi B.* Revisiting the Thermophysical Properties of the A-Type Hexagonal Lanthanide Sesquioxides between Temperatures of 5 K and 1000 K // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 457–473. <https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0860>
21. *Хорошилов А.В., Ашмарин А.А., Гуськов В.Н., Сазонов Е.Г., Гавричев К.С., Новоторцев В.М.* Теплоемкость и термическое расширение танталата иттрия // ДАН. 2019. Т. 484. С. doi 10.1134/S0012501619010032